

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11) Publication

number:

1020040051032 A

(43) Date of publication of application:

18.06.2004

(21) Application number: 1020020078856

(71) Applicant:

KOREA RESEARCH
INSTITUTE OF CHEMICAL
TECHNOLOGY

(22) Date of filing: 11.12.2002

(72) Inventor:

JUN, GI WON
LEE, GYU HO
NOH, HYEON SEOK

(51) Int. Cl

C07C 41 /09

(54) PREPARATION METHOD OF DIMETHYL ETHER FROM UNREFINED METHANOL

(57) Abstract:

PURPOSE: A method for preparing dimethyl ether from unrefined methanol is provided, to obtain dimethyl ether with a high yield without generation of hydrocarbon by-products. CONSTITUTION: The method comprises the step dehydrating the unrefined methanol containing moisture in the presence of a catalyst represented by $H_xM(1-x)/nZ$ whose some protons of hydrophobic zeolite are substituted, wherein H is a proton (H^+); M is at least one cation selected from the group consisting of a metal ion of groups 1A, 2A, 1B and 2B and an ammonium ion; n represents the oxidation number of a substituted cation M; x is 10–90 mol%; and Z is hydrophobic zeolite with a SiO_2/Al_2O_3 ratio of 20–200. Preferably the dehydration is carried out at a temperature of 150–350 deg.C, a pressure of 1–100 atm and a liquid hourly space velocity (LHSV) of 0.05–50 per hour.

copyright KIPO 2004

Legal Status

Date of request for an examination (20021211)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20040916)

Patent registration number (1004540910000)

Date of registration (20041013)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Express Mail No. EV746681278US

Number of trial against decision to refuse ()
Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
 C07C 41/09

(45) 공고일자 2004년10월26일
 (11) 등록번호 10-0454091
 (24) 등록일자 2004년10월13일

(21) 출원번호 10-2002-0078856
 (22) 출원일자 2002년12월11일

(65) 공개번호 10-2004-0051032
 (43) 공개일자 2004년06월18일

(73) 특허권자 한국화학연구원
 대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자 전기원
 대전광역시유성구전민동엑스포아파트305-1602

노현석
 대전광역시유성구신성동152-1두례아파트103-404

이규호
 대전광역시유성구어은동한빛아파트133동205호

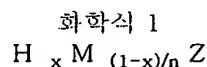
(74) 대리인 백남훈
 이학수

심사관 : 문선흡

(54) 미정제 메탄올로부터 디메틸에테르의 제조방법

요약

본 발명은 미정제 메탄올로부터 디메틸에테르의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 소수성 제올라이트의 수소 양이온(H⁺) 일부가 특정의 금속이온 또는 암모늄 이온으로 치환된 다음 화학식 1로 표시되는 촉매 존재하에서, 수분이 함유된 미정제 메탄올을 원료로 사용하여 촉매 비활성화 없이 효과적으로 탈수반응을 수행하여 청정연료 및 화학산업 원료로서 유용한 디메틸에테르를 탄화수소 부산물의 생성 없이 높은 수율로 제조하는 방법에 관한 것이다.



여기서, H는 수소 양이온을 나타내고; M은 주기율표상의 IA족, II A족, IB족, II B족의 금속이온 및 암모늄 이온 종에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 양이온을 나타내고; n은 치환된 양이온(M)의 산화수를 나타내고; x는 수소 양이온의 함량으로 10 ~ 90 몰%의 범위를 가지며; Z는 SiO₂/Al₂O₃ 비가 20 ~ 200 사이인 소수성 제올라이트를 나타낸다.

색인어

미정제 메탄올, 디메틸에테르, 소수성 제올라이트

명세서

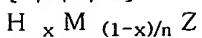
발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 미정제 메탄을으로부터 디메틸에테르의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 소수성 제올라이트의 수소 양이온(H⁺) 일부가 특정의 금속이온 또는 암모늄 이온으로 치환된 다음 화학식 1로 표시되는 촉매 존재하여, 수분이 함유된 미정제 메탄을 원료로 사용하여 촉매 비활성화 없이 효과적으로 탈수반응을 수행하여 청정연료 및 화학산업 원료로서 유용한 디메틸에테르를 탄화수소 부산물의 생성 없이 높은 수율로 제조하는 방법에 관한 것이다.

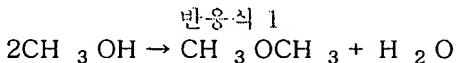
[화학식 1]



여기서, H는 수소 양이온을 나타내고; M은 주기율표상의 IA족, II A족, IB족, II B족의 금속이온 및 암모늄 이온 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 양이온을 나타내고; n은 치환된 양이온(M)의 산화수를 나타내고; x는 수소 양이온의 함량으로 10 ~ 90 몰%의 범위를 가지며; Z는 SiO₂/Al₂O₃ 비가 20 ~ 200 사이인 소수성 제올라이트를 나타낸다.

디메틸에테르는 에어로졸 분사체와 화학 산업의 기초 물질로서 그 이용 가능성이 높으며 또한 청정 연료로서도 그 효용 가치가 크다. 현재 디메틸에테르는 내연기관용 청정 연료로 대체되어 사용될 가능성이 있어 더욱 경제적인 제조공정의 개발이 요구된다.

디메틸에테르의 공업적 제조방법은 다음 반응식 1에 나타낸 바와 같이, 메탄을을 탈수반응시켜 제조한다.



메탄을에 의한 디메틸에테르를 제조반응은 250 ~ 450 °C의 온도에서 수행되고, 통상 고체산 촉매가 사용된다. 디메틸에테르의 제조반응에 사용되는 고체산 촉매로는 감마-알루미나(일본공개특허 제1984-16845호), 실리카-알루미나(일본공개특허 제1984-42333호) 등이 일반적으로 사용된다. 그러나, 감마-알루미나 또는 실리카 알루미나는 친수성 물질로서 물이 표면에 쉽게 흡착될 수 있고 이로써 활성점이 감소하게 되어 촉매활성이 저하된다. 따라서, 디메틸에테르의 제조공정에 원료로 사용되는 메탄을 중에 물이 포함되면 고체산 촉매의 활성이 현저하게 저하된다. 이에, 현재의 디메틸에테르 제조공정에서는 메탄을 원료내 물의 함량을 수백 ppm 이하로 낮추어 사용하고 있다. 그러나, 합성가스로 제조 되는 메탄을은 부생물로서 물을 10 ~ 20% 함유하고 있어 종류공정에 의한 엄격한 물의 제거가 요구된다. 또한, 디메틸에테르 제조 공정에서 미반응 메탄을을 회수하여 재사용하는 과정에서 탈수반응에 의해 생성된 물이 다량 포함되므로 이 또한 종류 공정을 이용한 물의 제거가 요구된다. 만일, 물에 의해서 쉽게 비활성화되지 않는 새로운 촉매가 개발되어 디메틸에테르 제조공정에 사용된다면 상기한 바와 같은 종류공정에서의 에너지 소모가 크게 감소되어 기존 공정보다 경제성이 크게 향상된 결과를 얻을 수 있을 것이다.

메탄을을 디메틸에테르로 전환하는 반응은 산촉매에 의해 진행되며 디메틸에테르의 생성은 탄화수소까지의 중간체 형성단계에 해당되는 이유로 인하여 산촉매의 산점 세기에 따라 촉매의 활성과 선택성이 달라질 수 있다. 예컨대 강산점을 보유하는 촉매하에서는 메탄을이 디메틸에테르의 형성단계를 거쳐 탄화수소로의 추가적인 반응이 진행되어 결과적으로 탄화수소류가 부산물로 생성하게 되나, 약산점 만을 보유하게 되면 촉매의 활성이 낮아 디메틸에테르로의 전환이 충분치 못한 문제가 발생하게 된다.

물에 대한 흡착 저항성을 지니는 산 촉매로는 USY, 모데나이트(Mordenite), ZSM계, Beta 등의 소수성 제올라이트가 있다. 하지만, 이러한 제올라이트를 사용할 경우 산점이 너무 강하기 때문에 메탄을로부터 디메틸에테르를 생산하는 동안 부반응으로 탄화수소와 코크가 생성되어 선택성을 낮추게 된다. 본 발명자들의 연구결과에 의하면, 보통의 H-USY, H-ZSM-5, H-Beta 제올라이트는 너무 강한 산점을 보유하여 메탄, 에탄, 프로판 등의 탄화수소 부산물을 생성시키는 문제가 있다. 부산물로 생성된 탄화수소는 낮은 분자량의 알칸류로서 생성물로서의 가치가 작을 뿐만 아니라, 코킹에 의하여 촉매를 비활성화시키게 된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 발명자들은 메탄을의 탈수반응에 의한 디메틸에테르의 제조공정에 촉매로 사용되어서는 물에 의해 쉽게 비활성화되지 않는 새로운 촉매를 개발하고자 연구 노력하였다. 그 결과, 여러 제올라이트 중에서도 USY, 모데나이트(Mordenite), ZSM계, Beta 등의 소수성 제올라이트를 촉매로 사용하면 물에 의한 촉매의 비활성화 없이 높은 촉매 활성을 장기간 유지할 수 있음을 알게 되었고, 특히 상기한 소수성 제올라이트의 수소 양이온 일부를 적절한 금속 이온 또는 암모늄 이온으로 치환시켜 너무 강한 강산점을 제거하게 되면 메탄을로부터 디메틸에테르를 제조하는데 문

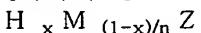
제가 되는 탄화수소 부산물을 생성치 않으면서도 비교적 높은 촉성을 나타내어 디메틸에테르의 수율이 향상됨을 알게 되었다. 또한 물이 함유된 미정제 메탄을 원료로 사용하면 제올라이트 촉매의 강한 루이스산점이 물에 의하여 어느 정도 비활성화되어 부산물인 탄화수소 형성을 방지하고 코킹형성을 방지하는 효과를 나타남을 알게됨으로써 본 발명을 완성하였다.

따라서, 본 발명은 물이 포함된 미정제 메탄을 원료로 사용하여 이로부터 높은 수율로 디메틸에테르를 제조하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 메탄을 탈수반응하여 디메틸에테르를 제조하는 방법에 있어서, 상기 탈수반응은 소수성 제올라이트의 수소 양이온(H⁺) 일부가 치환된 다음 화학식 1로 표시되는 촉매 하에서 수행하는 것을 그 특징으로 한다:

[화학식 1]



여기서, H는 수소 양이온을 나타내고; M은 주기율표상의 IA족, II A족, IB족, II B족의 금속이온 및 암모늄 이온 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 양이온을 나타내고; n은 치환된 양이온(M)의 산화수를 나타내고; x는 수소 양이온의 함량으로 10 ~ 90 몰%의 범위를 가지며; Z는 SiO₂/Al₂O₃ 비가 20 ~ 200 사이인 소수성 제올라이트를 나타낸다.

이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 메탄을 탈수반응하여 디메틸에테르를 제조하는 공정에 사용되는 촉매로서 상기 화학식 1로 표시되는 촉매의 새로운 용도에 관한 발명이다. 상기 화학식 1로 표시되는 촉매는 물에 의한 촉매의 비활성화 없이 높은 촉매 활성을 장기간 유지할 수 있으므로 물이 포함된 미정제 메탄을 원료로 사용하더라도 상기한 탈수반응을 효과적으로 수행할 수 있게 된다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 촉매는 소수성 제올라이트의 수소 양이온 일부가 다른 양이온으로 적절히 치환되어 있어 강산점이 제거되므로써 부반응을 억제하여 탄화수소와 코크의 생성을 최대한 억제할 수 있어 디메틸에테르의 선택도를 크게 향상시킬 수 있게 된다.

따라서, 본 발명에 따른 제조방법에서는 원료로서 여러 공정 중에 배출되는 물이 포함된 미정제 메탄을 그대로 사용하면 상기 화학식 1로 표시되는 촉매 사용 효과는 현저하다. 이러한 본 발명의 촉매 사용 효과는 물의 함량이 5 ~ 50 몰%인 미정제 메탄을 사용하였을 때 그 효과는 극대화된다.

본 발명에 따른 메탄의 탈수반응에 사용되는 상기 화학식 1로 표시되는 촉매에 있어, 제올라이트(Z)는 USY, 모데나이트(Mordenite), ZSM계, Beta 등의 소수성 제올라이트로서 SiO₂/Al₂O₃ 비가 20 ~ 200 사이인 것을 사용하는데 그 이유는 SiO₂/Al₂O₃ 비가 20 이하이면 친수성을 가진 촉매가 물의 흡착에 의해 비활성화되며, 200을 초과하면 산점의 양이 너무 작거나 거의 없어서 효과적으로 메탄을 탈수반응을 시킬 수 없기 때문이다. 또한, 본 발명에서는 상기한 소수성 제올라이트의 수소 양이온(H⁺)의 함량이 10 ~ 90 몰%로 유지되는 범위내에서 IA족(알칼리금속), II A족(알칼리토금속), IB족(예: Cu, Ag 등), II B족(예: Zn 등) 이온 및 암모늄 이온 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 양이온으로 이온교환시켜 양이온이 혼합된 상태가 되도록 처리하여 강산점의 세기를 적절히 조절하였다. 즉, 강산점을 가지고 있는 H형 제올라이트는 나트륨 이온 또는 NH₄ 이온으로 적절히 이온교환시켜 NaH형 또는 NH₄ H형 제올라이트로 또는 구리 이온이나 아연 이온을 적절히 이온교환시켜 CuH형 또는 ZnH형 제올라이트를 만듦으로써 강산점의 세기를 조절하였다.

보통 사용되고 있는 제올라이트는 Na⁺ 가 이온교환된 Na형 제올라이트(예: Na-ZSM-5, Na-Beta, Na-MOR 등)와 H⁺ 가 이온교환된 H형의 제올라이트(예: H-ZSM-5, H-Beta, H-MOR 등)가 있다. 그러나, 본 연구팀의 연구에 의하면 Na형 제올라이트는 약한 산점만을 보유하고 있어 본 반응에 효율적이지 못하며, H⁺ 가 이온교환된 H형 제올라이트는 너무 강한 산점을 가지기 때문에 탄화수소 부산물을 생성시킨다. 이에 반하여, 본 발명이 사용하는 촉매는 수소 양이온(H⁺)이 10 ~ 90 몰% 범위로 디메틸에테르 생성에 적절한 산점을 보유하고 있다.

이로써, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 새로운 촉매를 메탄의 탈수반응용 촉매로 사용하므로써 일반적 디메틸에테르 제조공정에서 야기되는 촉매 비활성화가 전혀 없었고 그리고 탄화수소 부산물이 전혀 생성되지 않아 디메틸에테르를 높은 수율로 얻을 수 있었다.

이상에서 설명한 바와 같은 상기 화학식 1로 표시되는 촉매의 제조방법을 보다 상세히 설명하면 다음과 같다. 본 발명에서는 SiO₂/Al₂O₃ 비가 20 ~ 200 사이인 USY, Mordenite, ZSM계, Beta 등 소수성 제올라이트의 강산점의 세기를 조절하기 위한 방법으로서 금속이온을 이용한 이온교환방법을 선택하였는 바, 이는 통상의 이온교환방법에 의한다. 예컨대, NaH형 제올라이트를 제조하기 위해서는 나트륨을 함유하는 염 예를 들면, 염화나트륨 또는 질산나트륨의 염 수용액 중에서 NH₄ 형 제올라이트를 이온교환시킨 후 이를 건조하고 소성하여 제조한다. 그리고, CuH형 제올라이트를 제조하기 위해서는 구리를 함유하는 염 예를 들면, 염화 구리 또는 질산구리의 염수용액 중에서 NH₄ 형 제올라이트를 이온교환시킨 후 이를 건조하고 소성하여 제조한다. 그리고, ZnH형 제올라이트를 제조하기 위해서는 아연을 함유하는 염 예를 들면, 염화아연 또는 질산아연의 염수용액 중에서 NH₄ 형 제올라이트를 이온교환시킨 후 이를 건조하고 소성하여 제조한다. 이때, SiO₂/Al₂O₃ 비가 20 ~ 200 사이인 USY, Mordenite, ZSM계, Beta 등 소수성 제올라이트의 이온교환량에 따라 산점의 세기가 달라지게 되는 바, 본 발명이 요구하는 적당한 강산점을 보유하는 제올라이트 촉매를 제조하기 위해서는, 수소 양이온(H)의 물비가 각각 10 ~ 90 몰% 범위를 이루는 것이 바람직하다.

또한, 상기한 제조방법으로 제조한 상기 화학식 1로 표시되는 소수성 제올라이트 촉매상에서 메탄을 탈수반응하여 디메틸에테르를 제조하는 일반적 방법을 설명하면 다음과 같다. 상기 화학식 1로 표시되는 촉매를 반응기에 충전시킨

다음, 메탄을 탈수 반응에 앞서서 촉매를 전처리하는데, 200 ~ 350°C 온도에서 질소 등의 불활성 가스를 20 ~ 100 $\text{ml}/\text{g}\text{-촉매}/\text{min}$ 유속으로 흘려주는 것으로 이루어진다. 상기 전처리 과정을 거친 촉매상에서 메탄을 반응기로 흘려 보내준다. 이때, 반응온도는 150 ~ 350°C를 유지하는데, 만일 반응온도가 150°C 미만이면 반응속도가 충분치 못하여 전환율이 낮아지고, 350°C를 초과하면 열역학적으로 디메틸에테르의 생성에 불리하기 때문에 전환율이 낮아지는 문제가 있다. 반응압력은 1 ~ 100 기압을 유지하는데, 100 기압을 초과하면 반응 운전상의 문제점 때문에 적절하지 못하다. 또한, LHSV(Liquid hourly space velocity)는 순수 메탄을 기준으로 0.05 ~ 50 h^{-1} 의 범위에서 메탄을 탈수 반응을 진행하는 것이 바람직하다. 액체 공간속도가 0.05 h^{-1} 미만이면 반응생산성이 너무 낮아지고, 50 h^{-1} 을 초과하면 촉매와의 접촉시간이 짧아지기 때문에 전환율이 낮아지는 문제가 있다. 반응기로는 기상의 고정층 반응기, 유동층 반응기 또는 액상의 슬러리 형태의 반응기가 이용될 수 있고, 이 중에서 어느 것을 사용해도 동일한 효과를 얻을 수 있다.

상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에서는 강산점의 세기가 조절된 소수성 제올라이트를 촉매로 사용함으로써 원료로서 물을 5 ~ 50 몰% 포함한 미정제 메탄올(crude methanol)을 사용하여 탈수반응시켜도 촉매의 비활성화가 관측되지 않았고, 탄화수소 부산물을 생성하지 않으면서 디메틸에테르를 높은 수율로 제조할 수 있었다.

이와 같은 본 발명을 다음의 실시예에 의거하여 상세히 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 실시예에 한정되는 것이 아니다.

실시예 1

$\text{NH}_4\text{-ZSM-5}(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30)$ 제올라이트를 0.1N 염화나트륨 100 ml 수용액에 가하여 80°C에서 24시간 동안 교반시킨 후, 여과하고 중류수로 세척한 후 이를 120°C에서 12시간 건조하고 500°C에서 12시간 소성하여 $\text{NaH-ZSM-5}(\text{Na 이온교환율} = 44\text{ 몰\%})$ 를 얻었다.

상기의 NaH 형 제올라이트를 펠레타이저(Pelletizer)에서 60 ~ 80 메쉬 크기로 성형한 뒤, 2.5 ml 를 취하여 고정층 반응기에 충전하였다. 이 상태에서 질소를 50 ml/min 의 유속으로 흘려 주면서 270°C로 반응기 온도를 맞추었다. 그리고 반응기 압력 1 기압, 270°C의 조건에서, 물을 30 mol% 함유한 메탄올을 LHSV 5.5 h^{-1} 의 공간속도로 상기의 촉매층에 통과시켜 주었으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 2

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하여, 단 NaH 형 ZSM-5를 제조할 때 염화나트륨 0.5N 수용액을 사용하였다($\text{Na 이온교환율} = 78\text{ 몰\%}$). 그리고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄을 탈수 반응을 실시하였으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 3

$\text{NH}_4\text{-Beta}$ 제올라이트를 1N 염화나트륨 100 ml 수용액에 가하여 80°C에서 24시간 동안 교반시킨 후, 여과하고 중류수로 세척한 후 이를 120°C에서 12시간 건조하였다. 이를 다시 1N 염화나트륨 100 ml 수용액에 가하여 상기와 같은 방법으로 이온교환 시킨 뒤, 여과, 세척, 건조과정 후에 500°C에서 12시간 소성하여 NaH 형 Beta 제올라이트($\text{Na 이온교환율} = 88\text{ 몰\%}$)를 얻었다.

그리고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄을 탈수 반응을 실시하였으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 4

$\text{NH}_4\text{-MOR}$ (Mordenite) 제올라이트를 0.5N 질산구리 100 ml 수용액에 가하여 80°C에서 24시간 동안 교반시킨 후, 여과하고 중류수로 세척한 후 이를 120°C에서 12시간 건조하였다. 이를 다시 0.5N 질산구리 100 ml 수용액에 가하여 상기와 같은 방법으로 이온교환 시킨 뒤, 여과, 세척, 건조과정 후에 500°C에서 12시간 소성하여 CuH 형 MOR 제올라이트($\text{Cu 이온교환율} = 72\text{ 몰\%}$)를 얻었다.

그리고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄을 탈수 반응을 실시하였으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 5

$\text{NH}_4\text{-USY}$ 제올라이트를 0.5N 질산아연 100 ml 수용액에 가하여 80°C에서 24시간 동안 교반시킨 후, 여과하고 중류수로 세척한 후 이를 120°C에서 12시간 건조하였다. 이를 다시 0.5N 질산아연 100 ml 수용액에 가하여 상기와 같은 방법으로 이온교환 시킨 뒤, 여과, 세척, 건조과정 후에 500°C에서 12시간 소성하여 ZnH-USY 제올라이트($\text{Zn 이온교환율} = 70\text{ 몰\%}$)를 얻었다.

그리고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄을 탈수 반응을 실시하였으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 6

$\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ 제올라이트를 0.5N 질산구리 100 ml 수용액에 가하여 80°C에서 24시간 동안 교반시킨 후, 여과하고 중류수로 세척한 후 이를 120°C에서 12시간 건조하였다. 이를 다시 0.5N 질산구리 100 ml 수용액에 가하여 상기와 같은 방법으로 이온교환 시킨 뒤, 여과, 세척, 건조과정 후에 500°C에서 12시간 소성하여 CuH 형 ZSM-5 제올라이트($\text{Cu 이온교환율} = 80\text{ 몰\%}$)를 얻었다.

그리고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄을 탈수 반응을 실시하였으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 7

$\text{NH}_4\text{-Beta}$ 제올라이트를 0.5N 질산아연 100 ml 수용액에 가하여 80°C에서 24시간 동안 교반시킨 후, 여과하고 중류수로 세척한 후 이를 120°C에서 12시간 건조하였다. 이를 다시 0.5N 질산아연 100 ml 수용액에 가하여 상기와 같은 방법으로 이온교환 시킨 뒤, 여과, 세척, 건조과정 후에 500°C에서 12시간 소성하여 ZnH 형 Beta-제올라이트(

Zn 이온교환율 = 73 몰%)를 얻었다.

그리고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄을 탈수 반응을 실시하였으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 8

H-ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) 제올라이트를 0.1N 질산암모늄 100 mL 수용액에 가하여 80 °C에서 24시간 동안 교반시킨 후, 여과하고 중류수로 세척한 후 이를 120 °C에서 12시간 건조하고 300 °C에서 12시간 소성하여 $\text{NH}_4\text{H}-\text{ZSM-5}(\text{NH}_4$ 이온교환율 = 57 몰%)를 얻었다.

그리고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 메탄을 탈수 반응을 실시하였으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 9

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하고 반응시키되, 메탄을 탈수 반응의 반응온도를 250 °C로 하였다. 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 10

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하고 반응시키되, 메탄을 탈수 반응의 LHSV를 7 h⁻¹로 하였다. 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 11

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하고 반응시키되, 메탄을 탈수반응의 반응온도를 250 °C, LHSV를 7 h⁻¹로 하였다. 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 12

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하고 반응시키되, 물을 10 mol% 함유한 메탄을을 LHSV 5.5 h⁻¹의 공간속도로 상기의 촉매층에 통과시켜 주었으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 2에 나타내었다.

실시예 13

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하고 반응시키되, 물을 20 mol% 함유한 메탄을을 LHSV 5.5 h⁻¹의 공간속도로 상기의 촉매층에 통과시켜 주었으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 2에 나타내었다.

실시예 14

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 촉매를 제조하고 반응시키되, 물을 40 mol% 함유한 메탄을을 LHSV 5.5 h⁻¹의 공간속도로 상기의 촉매층에 통과시켜 주었으며, 얻어진 반응결과는 다음 표 2에 나타내었다.

비교예 1

감마-알루미나 촉매를 펠레타이저에서 60 ~ 80 메쉬 크기로 성형한 뒤, 2.5 mL를 취하여 고정층 반응기에 충전하였다. 이 상태에서 질소를 50 mL/min의 유속으로 흘려 주면서 270 °C로 반응기 온도를 맞추었다. 그리고 반응기 압력 1 기압, 270 °C의 조건에서, 물을 30 mol% 함유한 메탄을을 LHSV 5.5 h⁻¹의 공간속도로 상기의 촉매층에 통과시켜 주면서 반응 활성을 측정하였다. 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

비교예 2

실리카-알루미나 ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 14\text{wt\%}$) 촉매를 펠레타이저에서 60 ~ 80 메쉬 크기로 성형한 뒤, 2.5 mL를 취하여 고정층 반응기에 충전하였다. 이 상태에서 질소를 50 mL/min의 유속으로 흘려 주면서 270 °C로 반응기 온도를 맞추었다. 그리고 반응기 압력 1 기압, 270 °C의 조건에서, 물을 30 mol% 함유한 메탄을을 LHSV 5.5 h⁻¹의 공간속도로 상기의 촉매층에 통과시켜 주면서 반응 활성을 측정하였다. 얻어진 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

비교예 3

Na-ZSM-5 제올라이트를 사용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였고, 그 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

비교예 4

Na-Beta 제올라이트를 사용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였고, 그 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

비교예 5

HZSM-5 제올라이트를 사용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였고, 그 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

비교예 6

H-Beta 제올라이트를 사용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 반응을 수행하였고, 그 반응결과는 다음 표 1에 나타내었다.

다음 표 1은 상기 실시예 1 ~ 10 및 비교예 1 ~ 5에서 제조한 각각의 촉매를 사용하고 물이 30 몰% 함유된 메탄을을 원료로 하여 동일한 조건으로 메탄을 탈수반응을 수행한 결과를 정리하여 나타낸 것이다.

[표 1]

구 분	촉매	수소 양이온의 함량 (몰%)	수율 (%)	
			디메틸에테르	탄화수소
실시예 1	NaHZSM-5	56	80.5	0.0
실시예 2	NaHZSM-5	22	80.4	0.0

실시예 3	NaH ₄ Beta	12	75.3	0.0
실시예 4	CuHMor	28	78.1	0.0
실시예 5	ZnHUSY	30	68.3	0.0
실시예 6	CuHZSM-5	20	80.4	0.0
실시예 7	ZnH ₄ Beta	27	76.2	0.0
실시예 8	NH ₄ HZSM-5	43	78.7	0.0
실시예 9	NaHZSM-5	56	72.7	0.0
실시예 10	NaHZSM-5	56	75.4	0.0
실시예 11	NaHZSM-5	56	70.4	0.0
비교예 1	감마-알루미나	-	48.0	0.0
비교예 2	실리카-알루미나	0	37.3	0.0
비교예 3	NaZSM-5	0	0.0	0.0
비교예 4	NaBeta	0	0.0	0.0
비교예 5	HZSM-5	100	78.1	2.1
비교예 6	HBeta	100	74.2	1.8

상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 촉매를 사용한 메탄을 탈수반응에서는 디메틸에테르의 제조 수율이 매우 높으면서도 반응 부산물인 탄화수소류가 전혀 생성되지 않았다. 반면에 상업적으로 많이 사용되는 감마-알루미나 촉매상에서 물이 30 몰% 함유된 메탄을 원료로 탈수반응을 하였을 경우 촉매가 비활성화되어 48%의 낮은 디메틸에테르 수율을 올렸다(비교예 1). 실리카-알루미나를 촉매로 사용할 경우, 감마-알루미나보다 더 낮은 수율(37%)을 나타냈다. 또한 NaZSM-5 또는 NaBeta 제올라이트(비교예 3, 비교예 4)를 사용한 경우, 촉매 활성이 전혀 나타나지 않았다. 그리고 강산점이 존재하는 H형 제올라이트(비교예 5, 비교예 6)를 사용한 경우, 디메틸에테르의 수율은 높지만 반응 부산물인 탄화수소가 발생함을 알 수 있다. 이때, 부산물로서 생성된 탄화수소는 낮은 분자량의 알кан류로서 생성물로서의 가치가 적을 뿐 아니라, 결과적으로 탄소 생성을 하여 촉매를 비활성화시키기 때문에 바람직하지 못하다.

그리고, 다음 표 2는 실시예 1에서 제조한 NaHZSM-5 촉매를 사용하고, 다만 원료로 물의 함량이 다른 미정제 메탄을 사용하여 동일한 조건으로 탈수반응을 수행한 결과를 정리하여 나타낸 것이다.

[표 2]

구 분	메탄올의 물 함량 (몰%)	수 율 (%)	
		디메틸에테르	탄화수소
실시예 12	10	68.5	0.0
실시예 13	20	78.1	0.0
실시예 14	40	63.3	0.0

상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 촉매를 사용한 경우 미정제 메탄을 중 물의 함량이 10 ~ 40 몰%인 경우에도 높은 디메틸에테르 수율을 얻을 수 있었으며, 부산물인 탄화수소 발생량이 거의 없는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명에서는 산점의 세기를 조절한 USY, 모데나이트(Mordenite), ZSM계, Beta 등 소수성 제올라이트 촉매를 사용하여 메탄올로부터 디메틸에테르를 제조하였을 때, 탄화수소의 부산물을 생성시키지 않으면서 높은 촉매 활성을 통하여 디메틸에테르의 수율을 증가시키는 효과를 얻고 있다.

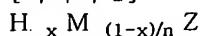
(57) 청구의 범위

청구항 1.

메탄올을 탈수반응하여 디메틸에테르를 제조하는 방법에 있어서,

수분이 포함된 미정제 메탄올을 소수성 제올라이트의 수소 양이온(H^+) 일부가 치환된 다음 화학식 1로 표시되는 촉매 하에서 탈수반응하여 제조하는 것을 특징으로 하는 디메틸에테르의 제조방법:

[화학식 1]



여기서, H는 수소 양이온을 나타내고; M은 주기율표상의 IA족, II A족, IB족, II B 족의 금속이온 및 암모늄 이온 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 양이온을 나타내고; n은 치환된 양이온(M)의 산화수를 나타내고; x는 수소 양이온의 함량으로 10 ~ 90 몰%의 범위를 가지며; Z는 SiO_2/Al_2O_3 비가 20 ~ 200 사이인 소수성 제올라이트를 나타낸다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 미정제 메탄올은 물의 함량이 5 ~ 50 몰%인 것을 특징으로 하는 디메틸에테르의 제조방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 탈수반응은 반응온도 150 ~ 350 °C, 반응압력 1 ~ 100 기압, 및 LHSV(Liquid hourly space velocity) 0.05 ~ 50 h^{-1} 인 조건에서 수행하는 것을 특징으로 하는 디메틸에테르의 제조방법.